

NEGATIVE TYPE ORIGINAL PLATE OF PLANOGRAPHIC PRINTING PLATE

Patent Number: JP2001133969
Publication date: 2001-05-18
Inventor(s): AOSHIMA KEITARO
Applicant(s): FUJI PHOTO FILM CO LTD
Requested Patent: ☐ JP2001133969
Application Number: JP19990310623 19991101
Priority Number(s):
IPC Classification: G03F7/004; B41N1/14; G03F7/00; G03F7/029; G03F7/038
EC Classification:
Equivalents:

Abstract

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a negative type original plate of a planographic printing plate capable of direct recording from digital data with an IR emitting laser and so excellent in printing resistance as to give many good prints.

SOLUTION: A photosensitive layer containing (A) an IR absorber, (B) an onium salt, (C) a radical polymerizable compound and (D) a binder polymer is disposed on a substrate to obtain the objective negative type original plate of a planographic printing plate. The absorbance of the photosensitive layer at the maximum absorption wavelength in the wavelength range of 760-1,200 nm by a reflection measuring method is in the range of 0.5-1.2.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-133969

(P2001-133969A)

(43) 公開日 平成13年5月18日 (2001.5.18)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード* (参考)
G 0 3 F 7/004	5 0 6	G 0 3 F 7/004	5 0 6 2 H 0 2 5
B 4 1 N 1/14		B 4 1 N 1/14	2 H 0 9 6
G 0 3 F 7/00	5 0 3	G 0 3 F 7/00	5 0 3 2 H 1 1 4
7/029		7/029	
7/038	5 0 5	7/038	5 0 5
審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 24 頁)			

(21) 出願番号 特願平11-310623

(22) 出願日 平成11年11月1日 (1999.11.1)

(71) 出願人 000005201

富士写真フイルム株式会社

神奈川県南足柄市中沼210番地

(72) 発明者 青島 桂太郎

静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写

真フイルム株式会社内

(74) 代理人 100079049

弁理士 中島 淳 (外3名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ネガ型平版印刷版原版

(57) 【要約】

【課題】 赤外線放射レーザを用いてデジタルデータから直接記録可能であり、良好な印刷物が多数枚得られる耐刷性に優れた平版印刷版原版を提供する。

【解決手段】 支持体上に、(A) 赤外線吸収剤と、(B) オニウム塩と、(C) ラジカル重合性化合物と、(D) バインダーポリマーを含む感光層を設けたネガ型平版印刷版原版において、感光層の波長760nm～1200nmの範囲における極大吸収波長での吸光度が、反射測定法で0.5～1.2の範囲にあることを特徴とする。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 支持体上に、(A) 赤外線吸収剤と、
(B) オニウム塩と、(C) ラジカル重合性化合物と、
(D) バインダーポリマーを含む感光層を設けたネガ型
平版印刷版原版において、

該感光層の波長760nm～1200nmの範囲にお
ける極大吸収波長での吸光度が、反射測定法で0.5～
1.2の範囲にあることを特徴とするネガ型平版印刷版
原版。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、コンピュータ等の
デジタル信号に基づいて赤外線レーザーを走査すること
により直接製版できる、いわゆるダイレクト製版可能な
ネガ型平版印刷版原版に関する。

【0002】

【従来の技術】 従来、コンピュータのデジタルデータか
ら直接製版するシステムとしては、①電子写真法による
もの、②青色又は緑色を発光するレーザーを用い露光す
る光重合系によるもの、③銀塩を感光性樹脂上に積層し
たもの、④銀塩拡散転写法によるもの等が提案されてい
る。

【0003】 しかしながら、①の電子写真法を用いるも
のは、帯電、露光、現像等画像形成のプロセスが煩雑で
あり、装置が複雑で大がかりなものになる。また、②の
光重合系によるものでは、青色や緑色の光に対して高感
度な版材を使用するため、明室での取扱いが難しくな
る。③、④の方法では銀塩を使用するため現像等の処理
が煩雑になる、処理廃液中に銀が含まれる等の欠点があ
る。

【0004】 一方、近年におけるレーザーの発展は目ざま
しく、特に波長760nmから1200nmの赤外線を
放射する固体レーザー及び半導体レーザーは、高出力かつ小
型のものが容易に入手できるようになっている。コンピ
ュータ等のデジタルデータから直接製版する際の記録光
源として、これらのレーザーは非常に有用である。しか
し、実用上有用な多くの感光性記録材料は、感光波長が
760nm以下の可視光域であるため、これらの赤外線
レーザーでは画像記録できない。このため、赤外線レー
ザで記録可能な材料が望まれている。

【0005】 このような赤外線レーザーにて記録可能な画
像記録材料として、US4,708,925号に記載さ
れている、オニウム塩、フェノール樹脂及び分光増感剤
より成る記録材料がある。この画像記録材料は、オニウ
ム塩とフェノール樹脂により発現する現像液に対する溶
解抑制効果を利用したポジ型の画像記録材料であり、本
発明のようなネガ型ではない。一方、ネガ型の画像記録
材料としては、赤外線吸収剤、酸発生剤、レゾール樹脂
及びノボラック樹脂より成る記録材料がUS5,34
0,699号に記載されている。しかしながら、このよ

うなネガ型の画像記録材料は、画像形成のためにはレー
ザ露光後に加熱処理が必要であり、このため、露光後の
加熱処理を必要としないネガ型の画像記録材料が所望さ
れていた。例えば、特公平7-103171号には、特
定の構造を有するシアニン色素、ヨードニウム塩及びエチ
レン性不飽和二重結合を有する付加重合可能な化合物よ
り成る、画像様露光後の加熱処理を必要としない記録材
料が記載されているが、この画像記録材料は、形成され
た画像部の強度が低く、例えば平版印刷版として用いた
場合、印刷時に得られる印刷物の枚数が少ないという問
題があった。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】 従って、本発明の目的
は、赤外線を放射する固体レーザー及び半導体レーザーを
用いて記録することにより、コンピュータ等のデジタル
データから直接記録可能であり、さらに、印刷時良好な
印刷物が多数枚得られる耐刷性に優れたネガ型平版印刷
版原版を提供することである。

【0007】

【課題を解決するための手段】 本発明者は、ネガ型平版
印刷版原版の赤外線に対する吸光度に着目し、鋭意検討
の結果、感光層の吸光度を所定の範囲に制御することに
より上記目的が達成できることを見出し、本発明を完成
するに至った。即ち、本発明のネガ型平版印刷版原版
は、支持体上に、(A) 赤外線吸収剤と、(B) オニウ
ム塩と、(C) ラジカル重合性化合物と、(D) バイン
ダーポリマーを含む感光層を設けたネガ型平版印刷版原
版において、該感光層の波長760nm～1200nm
の範囲における極大吸収波長での吸光度が、反射測定法
で0.5～1.2の範囲にあることを特徴とする。本発
明の作用は明確ではないが、赤外線吸収剤の量と厚みと
の制御により感光層の吸光度を0.5～1.2の範囲に
調整することで、感光層が照射された赤外線を十分に吸
収することができ、且つ、感光層の最表面のみならず、
深部の支持体近傍に至るまで赤外線が到達しうするため、
結果として感光層全般におけるラジカル重合が十分に進
行し、支持体近傍においてもラジカル重合による支持体
と感光層の接着力が充分発現するため、耐刷性に優れた
平版印刷版を得ることができるものと推測できる。

【0008】

【発明の実施の形態】 以下本発明を詳細に説明する。
〔(A) 赤外線吸収剤〕 本発明の目的は、赤外線を発す
るレーザーで画像記録することである。このためには、赤
外線吸収剤を用いることが必須である。赤外線吸収剤
は、吸収した赤外線を熱に変換する機能を有している。
この際発生した熱により、オニウム塩が分解し、ラジカ
ルを発生する。本発明において使用される赤外線吸収剤
は、波長760nmから1200nmに吸収極大を有す
る染料又は顔料である。

【0009】 染料としては、市販の染料及び例えば「染

料便覧」(有機合成化学協会編集、昭和45年刊)等の文献に記載されている公知のものが利用できる。具体的には、アゾ染料、金属錯塩アゾ染料、ピラズロンアゾ染料、ナフトキノン染料、アントラキノン染料、フタロシアニン染料、カルボニウム染料、キノンイミン染料、メチン染料、シアニン染料、スクワリリウム色素、ビリリウム塩、金属チオレート錯体等の染料が挙げられる。

【0010】好ましい染料としては、例えば、特開昭58-125246号、特開昭59-84356号、特開昭59-202829号、特開昭60-78787号等に記載されているシアニン染料、特開昭58-173696号、特開昭58-181690号、特開昭58-194595号等に記載されているメチン染料、特開昭58-112793号、特開昭58-224793号、特開昭59-48187号、特開昭59-73996号、特開昭60-52940号、特開昭60-63744号等に記載されているナフトキノン染料、特開昭58-112792号等に記載されているスクワリリウム色素、英国特許434,875号記載のシアニン染料等を挙げることができる。

【0011】また、米国特許第5,156,938号記載の近赤外吸収増感剤も好適に用いられ、また、米国特許第3,881,924号記載の置換されたアリールベ

ンゾ(チオ)ビリリウム塩、特開昭57-142645号(米国特許第4,327,169号)記載のトリメチンチアビリリウム塩、特開昭58-181051号、同58-220143号、同59-41363号、同59-84248号、同59-84249号、同59-146063号、同59-146061号に記載されているビリリウム系化合物、特開昭59-216146号記載のシアニン色素、米国特許第4,283,475号に記載のペンタメチンチオビリリウム塩等や特公平5-13514号、同5-19702号に開示されているビリリウム化合物も好ましく用いられる。

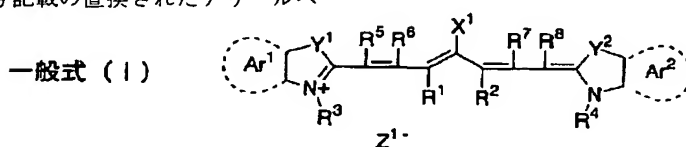
【0012】また、染料として好ましい別の例として米国特許第4,756,993号明細書中に式(I)、

(II)として記載されている近赤外吸収染料を挙げることができる。

【0013】これらの染料のうち特に好ましいものとしては、シアニン色素、スクワリリウム色素、ビリリウム塩、ニッケルチオレート錯体が挙げられる。さらに、シアニン色素が好ましく、特に下記一般式(I)で示されるシアニン色素が最も好ましい。

【0014】

【化1】



【0015】一般式(I)中、 X^1 は、ハロゲン原子、または X^2-L^1 を示す。ここで、 X^2 は酸素原子または硫黄原子を示し、 L^1 は、炭素原子数1~12の炭化水素基を示す。 R^1 および R^2 は、それぞれ独立に、炭素原子数1~12の炭化水素基を示す。感光層塗布液の保存安定性から、 R^1 および R^2 は、炭素原子数2個以上の炭化水素基であることが好ましく、さらに、 R^1 と R^2 とは互いに結合し、5員環または6員環を形成していることが特に好ましい。 Ar^1 、 Ar^2 は、それぞれ同じでも異なっても良く、置換基を有していても良い芳香族炭化水素基を示す。好ましい芳香族炭化水素基としては、ベンゼン環およびナフタレン環が挙げられる。また、好ましい置換基としては、炭素原子数12個以下の炭化水素基、ハロゲン原子、炭素原子数12個以下のアルコキシ基が挙げられる。 Y^1 、 Y^2 は、それぞれ同じでも異なっても良く、硫黄原子または炭素原子数12個以下のジアルキルメチレン基を示す。 R^3 、 R^4 は、それぞれ同じでも異なっても良く、置換基を有していても良い炭素原子数20個以下の炭化水素基を示す。好

ましい置換基としては、炭素原子数12個以下のアルコキシ基、カルボキシ基、スルホ基が挙げられる。

R^5 、 R^6 、 R^7 および R^8 は、それぞれ同じでも異なっても良く、水素原子または炭素原子数12個以下の炭化水素基を示す。原料の入手性から、好ましくは水素原子である。また、 Z^{1-} は、対アニオンを示す。ただし、 $R^1 \sim R^8$ のいずれかにスルホ基が置換されている場合は、 Z^{1-} は必要ない。好ましい Z^{1-} は、感光層塗布液の保存安定性から、ハロゲンイオン、過塩素酸イオン、テトラフルオロボレートイオン、ヘキサフルオロホスフェートイオン、およびスルホン酸イオンであり、特に好ましくは、過塩素酸イオン、ヘキサフルオロホスフェートイオン、およびアリールスルホン酸イオンである。

【0016】本発明において、好適に用いることのできる一般式(I)で示されるシアニン色素の具体例([IR-1]~[IR-12])を以下に挙げるが、本発明はこれらに制限されるものではない。

【0017】

【化2】

6

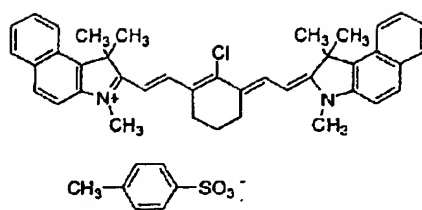
CN1C2=CC=CC=C2C(=C1C)C(=C(C)C)/C=C/C3=C(Cl)C=C(C)/C=C/C4=C(C)C5=CC=CC=C5N(C)C4.[Cl-]COc1ccc2c(c1)[n+](C)(C)c3c2C=C4C(=C(C=C4)C(=C5C(=C(C=C5)C)C(=C6C(=C(C=C6)OC)C)C)C=C7C(=C(C=C7)C)C(=C8C(=C(C=C8)C)C(=C9C(=C(C=C9)C)C(=C10C(=C(C=C10)C)C(=C11C(=C(C=C11)C)C(=C12C(=C(C=C12)C)C(=C13C(=C(C=C13)C)C(=C14C(=C(C=C14)C)C(=C15C(=C(C=C15)C)C(=C16C(=C(C=C16)C)C(=C17C(=C(C=C17)C)C(=C18C(=C(C=C18)C)C(=C19C(=C(C=C19)C)C(=C20C(=C(C=C20)C)C(=C21C(=C(C=C21)C)C(=C22C(=C(C=C22)C)C(=C23C(=C(C=C23)C)C(=C24C(=C(C=C24)C)C(=C25C(=C(C=C25)C)C(=C26C(=C(C=C26)C)C(=C27C(=C(C=C27)C)C(=C28C(=C(C=C28)C)C(=C29C(=C(C=C29)C)C(=C30C(=C(C=C30)C)C(=C31C(=C(C=C31)C)C(=C32C(=C(C=C32)C)C(=C33C(=C(C=C33)C)C(=C34C(=C(C=C34)C)C(=C35C(=C(C=C35)C)C(=C36C(=C(C=C36)C)C(=C37C(=C(C=C37)C)C(=C38C(=C(C=C38)C)C(=C39C(=C(C=C39)C)C(=C40C(=C(C=C40)C)C(=C41C(=C(C=C41)C)C(=C42C(=C(C=C42)C)C(=C43C(=C(C=C43)C)C(=C44C(=C(C=C44)C)C(=C45C(=C(C=C45)C)C(=C46C(=C(C=C46)C)C(=C47C(=C(C=C47)C)C(=C48C(=C(C=C48)C)C(=C49C(=C(C=C49)C)C(=C50C(=C(C=C50)C)C(=C51C(=C(C=C51)C)C(=C52C(=C(C=C52)C)C(=C53C(=C(C=C53)C)C(=C54C(=C(C=C54)C)C(=C55C(=C(C=C55)C)C(=C56C(=C(C=C56)C)C(=C57C(=C(C=C57)C)C(=C58C(=C(C=C58)C)C(=C59C(=C(C=C59)C)C(=C60C(=C(C=C60)C)C(=C61C(=C(C=C61)C)C(=C62C(=C(C=C62)C)C(=C63C(=C(C=C63)C)C(=C64C(=C(C=C64)C)C(=C65C(=C(C=C65)C)C(=C66C(=C(C=C66)C)C(=C67C(=C(C=C67)C)C(=C68C(=C(C=C68)C)C(=C69C(=C(C=C69)C)C(=C70C(=C(C=C70)C)C(=C71C(=C(C=C71)C)C(=C72C(=C(C=C72)C)C(=C73C(=C(C=C73)C)C(=C74C(=C(C=C74)C)C(=C75C(=C(C=C75)C)C(=C76C(=C(C=C76)C)C(=C77C(=C(C=C77)C)C(=C78C(=C(C=C78)C)C(=C79C(=C(C=C79)C)C(=C80C(=C(C=C80)C)C(=C81C(=C(C=C81)C)C(=C82C(=C(C=C82)C)C(=C83C(=C(C=C83)C)C(=C84C(=C(C=C84)C)C(=C85C(=C(C=C85)C)C(=C86C(=C(C=C86)C)C(=C87C(=C(C=C87)C)C(=C88C(=C(C=C88)C)C(=C89C(=C(C=C89)C)C(=C90C(=C(C=C90)C)C(=C91C(=C(C=C91)C)C(=C92C(=C(C=C92)C)C(=C93C(=C(C=C93)C)C(=C94C(=C(C=C94)C)C(=C95C(=C(C=C95)C)C(=C96C(=C(C=C96)C)C(=C97C(=C(C=C97)C)C(=C98C(=C(C=C98)C)C(=C99C(=C(C=C99)C)C(=C100C(=C(C=C100)C)C(=C101C(=C(C=C101)C)C(=C102C(=C(C=C102)C)C(=C103C(=C(C=C103)C)C(=C104C(=C(C=C104)C)C(=C105C(=C(C=C105)C)C(=C106C(=C(C=C106)C)C(=C107C(=C(C=C107)C)C(=C108C(=C(C=C108)C)C(=C109C(=C(C=C109)C)C(=C110C(=C(C=C110)C)C(=C111C(=C(C=C111)C)C(=C112C(=C(C=C112)C)C(=C113C(=C(C=C113)C)C(=C114C(=C(C=C114)C)C(=C115C(=C(C=C115)C)C(=C116C(=C(C=C116)C)C(=C117C(=C(C=C117)C)C(=C118C(=C(C=C118)C)C(=C119C(=C(C=C119)C)C(=C120C(=C(C=C120)C)C(=C121C(=C(C=C121)C)C(=C122C(=C(C=C122)C)C(=C123C(=C(C=C123)C)C(=C124C(=C(C=C124)C)C(=C125C(=C(C=C125)C)C(=C126C(=C(C=C126)C)C(=C127C(=C(C=C127)C)C(=C128C(=C(C=C128)C)C(=C129C(=C(C=C129)C)C(=C130C(=C(C=C130)C)C(=C131C(=C(C=C131)C)C(=C132C(=C(C=C132)C)C(=C133C(=C(C=C133)C)C(=C134C(=C(C=C134)C)C(=C135C(=C(C=C135)C)C(=C136C(=C(C=C136)C)C(=C137C(=C(C=C137)C)C(=C138C(=C(C=C138)C)C(=C139C(=C(C=C139)C)C(=C140C(=C(C=C140)C)C(=C141C(=C(C=C141)C)C(=C142C(=C(C=C142)C)C(=C143C(=C(C=C143)C)C(=C144C(=C(C=C144)C)C(=C145C(=C(C=C145)C)C(=C146C(=C(C=C146)C)C(=C147C(=C(C=C147)C)C(=C148C(=C(C=C148)C)C(=C149C(=C(C=C149)C)C(=C150C(=C(C=C150)C)C(=C151C(=C(C=C151)C)C(=C152C(=C(C=C152)C)C(=C153C(=C(C=C153)C)C(=C154C(=C(C=C154)C)C(=C155C(=C(C=C155)C)C(=C156C(=C(C=C156)C)C(=C157C(=C(C=C157)C)C(=C158C(=C(C=C158)C)C(=C159C(=C(C=C159)C)C(=C160C(=C(C=C160)C)C(=C161C(=C(C=C161)C)C(=C162C(=C(C=C162)C)C(=C163C(=C(C=C163)C)C(=C164C(=C(C=C164)C)C(=C165C(=C(C=C165)C)C(=C166C(=C(C=C166)C)C(=C167C(=C(C=C167)C)C(=C168C(=C(C=C168)C)C(=C169C(=C(C=C169)C)C(=C170C(=C(C=C170)C)C(=C171C(=C(C=C171)C)C(=C172C(=C(C=C172)C)C(=C173C(=C(C=C173)C)C(=C174C(=C(C=C174)C)C(=C175C(=C(C=C175)C)C(=C176C(=C(C=C176)C)C(=C177C(=C(C=C177)C)C(=C178C(=C(C=C178)C)C(=C179C(=C(C=C179)C)C(=C180C(=C(C=C180)C)C(=C181C(=C(C=C181)C)C(=C182C(=C(C=C182)C)C(=C183C(=C(C=C183)C)C(=C184C(=C(C=C184)C)C(=C185C(=C(C=C185)C)C(=C186C(=C(C=C186)C)C(=C187C(=C(C=C187)C)C(=C188C(=C(C=C188)C)C(=C189C(=C(C=C189)C)C(=C190C(=C(C=C190)C)C(=C191C(=C(C=C191)C)C(=C192C(=C(C=C192)C)C(=C193C(=C(C=C193)C)C(=C194C(=C(C=C194)C)C(=C195C(=C(C=C195)C)C(=C196C(=C(C=C196)C)C(=C197C(=C(C=C197)C)C(=C198C(=C(C=C198)C)C(=C199C(=C(C=C199)C)C(=C200C(=C(C=C200)C)C(=C201C(=C(C=C201)C)C(=C202C(=C(C=C202)C)C(=C203C(=C(C=C203)C)C(=C204C(=C(C=C204)C)C(=C205C(=C(C=C205)C)C(=C206C(=C(C=C206)C)C(=C207C(=C(C=C207)C)C(=C208C(=C(C=C208)C)C(=C209C(=C(C=C209)C)C(=C210C(=C(C=C210)C)C(=C211C(=C(C=C211)C)C(=C212C(=C(C=C212)C)C(=C213C(=C(C=C213)C)C(=C214C(=C(C=C214)C)C(=C215C(=C(C=C215)C)C(=C216C(=C(C=C216)C)C(=C217C(=C(C=C217)C)C(=C218C(=C(C=C218)C)C(=C219C(=C(C=C219)C)C(=C220C(=C(C=C220)C)C(=C221C(=C(C=C221)C)C(=C222C(=C(C=C222)C)C(=C223C(=C(C=C223)C)C(=C224C(=C(C=C224)C)C(=C225C(=C(C=C225)C)C(=C226C(=C(C=C226)C)C(=C227C(=C(C=C227)C)C(=C228C(=C(C=C228)C)C(=C2

【化3】

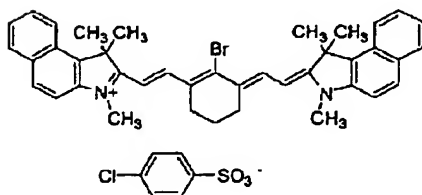
7

8

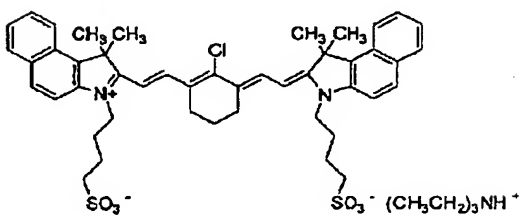
[IR-6]



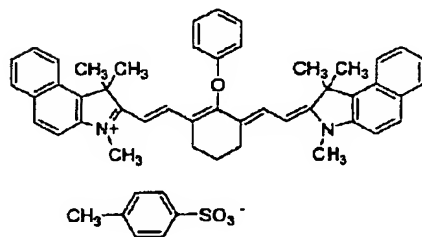
[IR-7]



[IR-8]

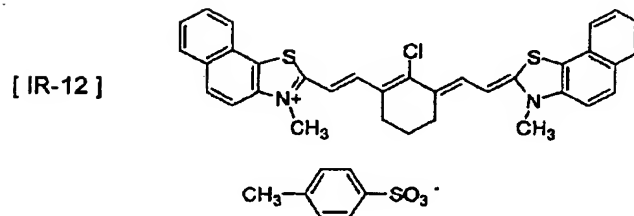
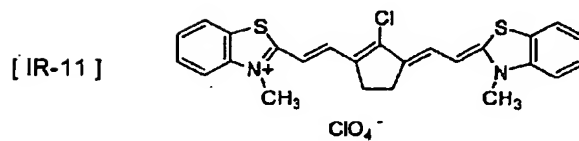
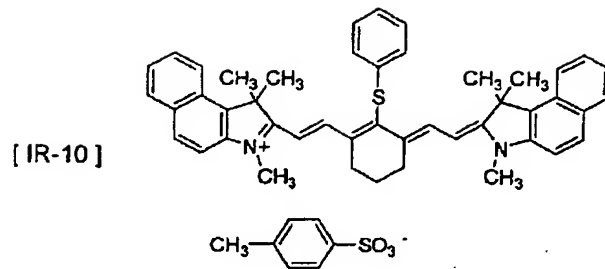


[IR-9]



【0019】

【化4】



【0020】本発明において使用される顔料としては、市販の顔料及びカラーインデックス (C. I.) 便覧、「最新顔料便覧」(日本顔料技術協会編、1977年刊)、「最新顔料応用技術」(CMC出版、1986年刊)、「印刷インキ技術」CMC出版、1984年刊に記載されている顔料が利用できる。

【0021】顔料の種類としては、黒色顔料、黄色顔料、オレンジ色顔料、褐色顔料、赤色顔料、紫色顔料、青色顔料、緑色顔料、蛍光顔料、金属粉顔料、その他、ポリマー結合色素が挙げられる。具体的には、不溶性アゾ顔料、アゾレーキ顔料、縮合アゾ顔料、キレートアゾ顔料、フタロシアニン系顔料、アントラキノン系顔料、ペリレン及びペリノン系顔料、チオインジゴ系顔料、キナクリドン系顔料、ジオキサジン系顔料、イソインドリノン系顔料、キノフタロン系顔料、染付けレーキ顔料、アジン顔料、ニトロソ顔料、ニトロ顔料、天然顔料、蛍光顔料、無機顔料、カーボンブラック等が使用できる。これらの顔料のうち好ましいものはカーボンブラックである。

【0022】これら顔料は表面処理をせずに用いてもよく、表面処理を施して用いてもよい。表面処理の方法には、樹脂やワックスを表面コートする方法、界面活性剤を付着させる方法、反応性物質 (例えば、シランカップ

リング剤、エポキシ化合物、ポリイソシアネート等) を顔料表面に結合させる方法等が考えられる。上記の表面処理方法は、「金属石鹸の性質と応用」(幸書房)、「印刷インキ技術」(CMC出版、1984年刊)及び「最新顔料応用技術」(CMC出版、1986年刊)に記載されている。

【0023】顔料の粒径は0.01 μm~10 μmの範囲にあることが好ましく、0.05 μm~1 μmの範囲にあることがさらに好ましく、特に0.1 μm~1 μmの範囲にあることが好ましい。顔料の粒径が0.01 μm未満のときは分散物の画像感光層塗布液中での安定性の点で好ましくなく、また、10 μmを越えると画像感光層の均一性の点で好ましくない。

【0024】顔料を分散する方法としては、インク製造やトナー製造等に用いられる公知の分散技術が使用できる。分散機としては、超音波分散器、サンドミル、アトライター、パールミル、スーパーミル、ボールミル、インペラー、デスパーザー、KDミル、コロイドミル、ダイナトロン、3本ロールミル、加圧ニーダー等が挙げられる。詳細は、「最新顔料応用技術」(CMC出版、1986年刊)に記載されている。

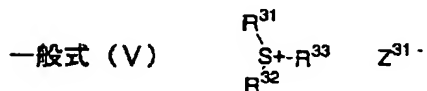
【0025】これらの赤外線吸収剤は、他の成分と同一の層に添加してもよいし、別の層を設けそこへ添加して

もよいが、ネガ型平版印刷版原版を作成した際に、感光層の波長760nm～1200nmの範囲における極大吸収波長での吸光度が、反射測定法で0.5～1.2の範囲にあるように添加する。好ましくは、0.6～1.15の範囲である。吸光度がこの範囲外の場合、画像部の強度が低下し、印刷時の印刷枚数が減少する。その原因については明確ではないが、吸光度が0.5未満の場合は、照射された赤外線を十分に吸収することができず、結果として感光層全般におけるラジカル重合が十分進行しないためと推測できる。また、吸光度が1.2より大きい場合は、感光層の最表面だけが赤外線を吸収し、支持体近傍には赤外線が届かないため、結果として支持体近傍でのラジカル重合が起らず、支持体と感光層の接着力が不足するためと推測できる。感光層の吸光度は、感光層に添加する赤外線吸収剤の量と感光層の厚みにより調整することができる。吸光度の測定は常法により行うことができる。測定方法としては、例えば、アルミニウム等の反射性の支持体上に、乾燥後の塗布量が平版印刷版として必要な範囲において適宜決定された厚みの記録層を形成し、反射濃度を光学濃度計で測定する方法、積分球を用いた反射法により分光光度計で測定する方法等が挙げられる。

【0026】[(B)オニウム塩]本発明において好適に用いられるオニウム塩は、ヨードニウム塩、ジアゾニウム塩、スルホニウム塩である。本発明において、これらのオニウム塩は酸発生剤ではなく、ラジカル重合の開始剤として機能する。本発明において好適に用いられるオニウム塩は、下記一般式(III)～(V)で表されるオニウム塩である。

【0027】

【化5】



【0028】式(III)中、 Ar^{11} と Ar^{12} は、それぞれ独立に、置換基を有していても良い炭素原子数20個以下のアリール基を示す。このアリール基が置換基を有する場合の好ましい置換基としては、ハロゲン原子、ニトロ基、炭素原子数12個以下のアルキル基、炭素原子数12個以下のアルコキシ基、または炭素原子数12個以下のアリールオキシ基が挙げられる。 $\text{Z}^{11} \cdot$ はハロゲンイオン、過塩素酸イオン、テトラフルオロボレートイオン、ヘキサフルオロホスフェートイオン、およびスルホン酸イオンからなる群より選択される対イオンを表し、好ましくは、過塩素酸イオン、ヘキサフルオロホスフェートイオン、およびアリールスルホン酸イオンである。式(IV)中、 Ar^{21} は、置換基を有していても良い炭素原子数20個以下のアリール基を示す。好ましい置換基としては、ハロゲン原子、ニトロ基、炭素原子数12個以下のアルキル基、炭素原子数12個以下のアルコキシ基、炭素原子数12個以下のアリールオキシ基、炭素原子数12個以下のアルキルアミノ基、炭素原子数12個以下のジアルキルアミノ基、炭素原子数12個以下のアリールアミノ基または、炭素原子数12個以下のジアリールアミノ基が挙げられる。 $\text{Z}^{21} \cdot$ は $\text{Z}^{11} \cdot$ と同義の対イオンを表す。式(V)中、 R^{31} 、 R^{32} 及び R^{33} は、それぞれ同じでも異なっても良く、置換基を有していても良い炭素原子数20個以下の炭化水素基を示す。好ましい置換基としては、ハロゲン原子、ニトロ基、炭素原子数12個以下のアルキル基、炭素原子数12個以下のアルコキシ基、または炭素原子数12個以下のアリールオキシ基が挙げられる。 $\text{Z}^{31} \cdot$ は $\text{Z}^{11} \cdot$ と同義の対イオンを表す。

【0029】本発明において、好適に用いることのできる一般式(III)で示されるオニウム塩([OI-1]～[OI-10])、一般式(IV)で示されるオニウム塩([ON-1]～[ON-5])、及び一般式(V)で示されるオニウム塩([OS-1]～[OS-5])の具体例を以下に挙げる。

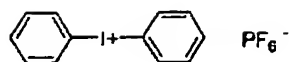
【0030】

【化6】

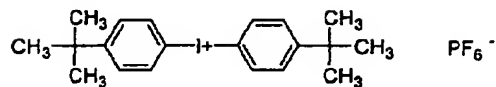
13

14

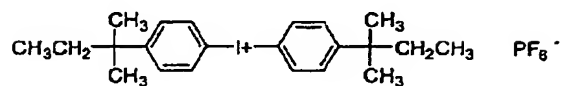
[OI-1]



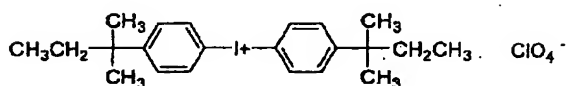
[OI-2]



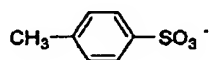
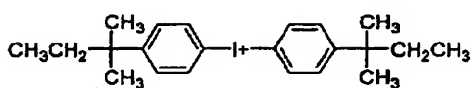
[OI-3]



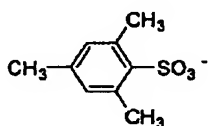
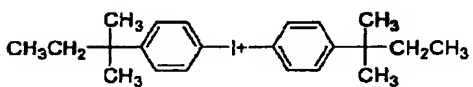
[OI-4]



[OI-5]



[OI-6]

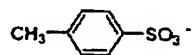
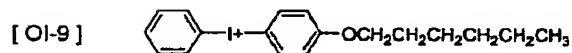
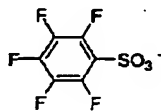
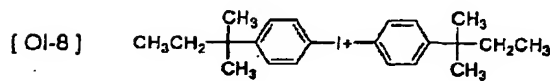
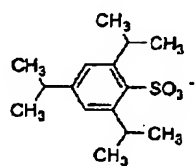
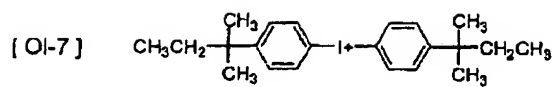


【0031】

【化7】

15

16

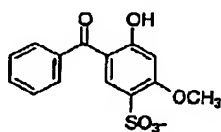
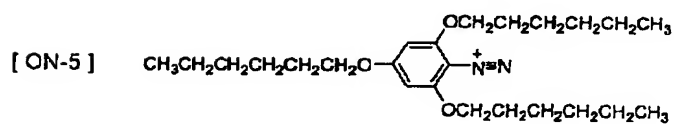
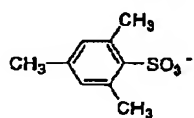
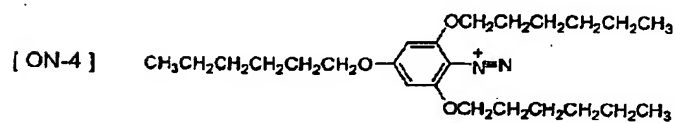
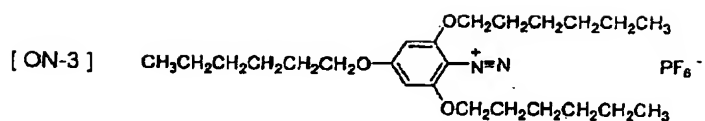
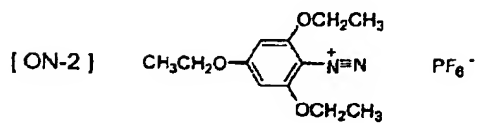
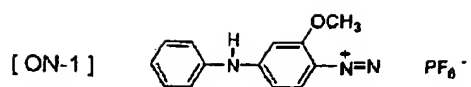


【0032】

【化8】

17

18

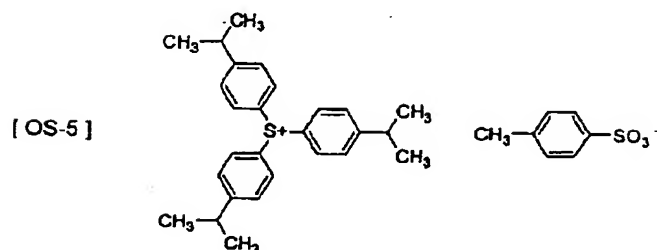
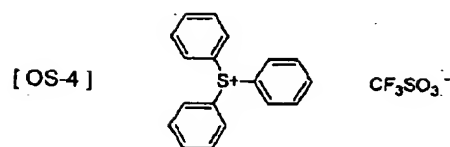
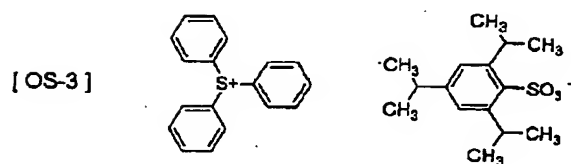
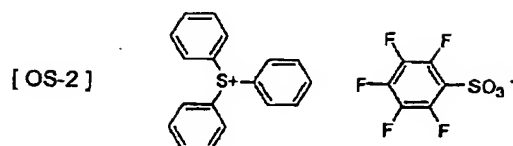
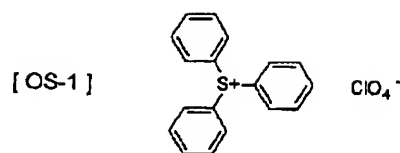


【 0 0 3 3 】

【 化 9 】

19

20



【0034】本発明において用いられるオニウム塩は、極大吸収波長が400nm以下であることが好ましく、さらに360nm以下であることが好ましい。このように吸収波長を紫外線領域にすることにより、平版印刷版原版の取り扱いを白灯下で実施することができる。

【0035】これらのオニウム塩は、感光層塗布液の全固形分に対し0.1～50重量%、好ましくは0.5～30重量%、特に好ましくは1～20重量%の割合で感光層塗布液中に添加することができる。添加量が0.1重量%未満であると感度が低くなり、また50重量%を越えると印刷時非画像部に汚れが発生する。これらのオニウム塩は、1種のみを用いても良いし、2種以上を併用しても良い。また、これらのオニウム塩は他の成分と同一の層に添加してもよいし、別の層を設けそこへ添加してもよい。

【0036】〔(C)ラジカル重合性化合物〕本発明に使用されるラジカル重合性化合物は、少なくとも一個の

エチレン性不飽和二重結合を有するラジカル重合性化合物であり、末端エチレン性不飽和結合を少なくとも1個、好ましくは2個以上有する化合物から選ばれる。このような化合物群は当該産業分野において広く知られるものであり、本発明においてはこれらを特に限定無く用いる事ができる。これらは、例えばモノマー、プレポリマー、すなわち2量体、3量体およびオリゴマー、またはそれらの混合物ならびにそれらの共重合体などの化学的形態をもつ。モノマーおよびその共重合体の例としては、不飽和カルボン酸（例えば、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、イソクロトン酸、マレイン酸など）や、そのエステル類、アミド類があげられ、好ましくは、不飽和カルボン酸と脂肪族多価アルコール化合物とのエステル、不飽和カルボン酸と脂肪族多価アミン化合物とのアミド類が用いられる。また、ヒドロキシ基や、アミノ基、メルカプト基等の求核性置換基を有する不飽和カルボン酸エステル、アミド類と単官

能もしくは多官能イソシアネート類、エポキシ類との付加反応物、単官能もしくは、多官能のカルボン酸との脱水縮合反応物等も好適に使用される。また、イソシアネート基やエポキシ基等の親電子性置換基を有する不飽和カルボン酸エステルまたはアミド類と、単官能もしくは多官能のアルコール類、アミン類およびチオール類との付加反応物、さらに、ハロゲン基やトシルオキシ基等の脱離性置換基を有する不飽和カルボン酸エステルまたはアミド類と、単官能もしくは多官能のアルコール類、アミン類およびチオール類との置換反応物も好適である。また、別の例として、上記の不飽和カルボン酸の代わりに、不飽和ホスホン酸、スチレン等に置き換えた化合物群を使用する事も可能である。

【0037】脂肪族多価アルコール化合物と不飽和カルボン酸とのエステルであるラジカル重合性化合物の具体例としては、アクリル酸エステルとして、エチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、1, 3-ブタンジオールジアクリレート、テトラメチレングリコールジアクリレート、プロピレングリコールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、トリメチロールプロパンジアクリレート、トリメチロールエタントリアクリレート、ヘキサジオールジアクリレート、1, 4-シクロヘキサジオールジアクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、ペンタエリスリトールジアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールジアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、ソルビトールトリアクリレート、ソルビトールテトラアクリレート、ソルビトールペンタアクリレート、ソルビトールヘキサアクリレート、トリ(アクリロイルオキシエチル)イソシアヌレート、ポリエステルアクリレートオリゴマー等がある。

【0038】メタクリル酸エステルとしては、テトラメチレングリコールジメタクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、ネオペンチルグリコールジメタクリレート、トリメチロールプロパンジメタクリレート、トリメチロールエタントリメタクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、1, 3-ブタンジオールジメタクリレート、ヘキサジオールジメタクリレート、ペンタエリスリトールジメタクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラメタクリレート、ジペンタエリスリトールジメタクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサメタクリレート、ソルビトールトリアクリレート、ソルビトールテトラメタクリレート、ビス[p-(3-メタクリルオキシ-2-ヒドロキシプロポキシ)フェニル]ジメチルメタン、ビス[p-(メタクリルオキシエトキシ)フェニル]ジメチルメタン等がある。

【0039】イタコン酸エステルとしては、エチレングリコールジイタコネート、プロピレングリコールジイタコネート、1, 3-ブタンジオールジイタコネート、1, 4-ブタンジオールジイタコネート、テトラメチレングリコールジイタコネート、ペンタエリスリトールジイタコネート、ソルビトールテトライタコネート等がある。

【0040】クロトン酸エステルとしては、エチレングリコールジクロトネート、テトラメチレングリコールジクロトネート、ペンタエリスリトールジクロトネート、ソルビトールテトラジクロトネート等がある。

【0041】イソクロトン酸エステルとしては、エチレングリコールジイソクロトネート、ペンタエリスリトールジイソクロトネート、ソルビトールテトライソクロトネート等がある。

【0042】マレイン酸エステルとしては、エチレングリコールジマレート、トリエチレングリコールジマレート、ペンタエリスリトールジマレート、ソルビトールテトラマレート等がある。

【0043】その他のエステルの例として、例えば、特公昭46-27926、特公昭51-47334、特開昭57-196231記載の脂肪族アルコール系エステル類や、特開昭59-5240、特開昭59-5241、特開平2-226149記載の芳香族系骨格を有するもの、特開平1-165613記載のアミノ基を含有するもの等も好適に用いられる。

【0044】また、脂肪族多価アミン化合物と不飽和カルボン酸とのアミドのモノマーの具体例としては、メチレンビス-アクリルアミド、メチレンビス-メタクリルアミド、1, 6-ヘキサメチレンビス-アクリルアミド、1, 6-ヘキサメチレンビス-メタクリルアミド、ジエチレントリアミントリスアクリルアミド、キシリレンビスアクリルアミド、キシリレンビスメタクリルアミド等がある。

【0045】その他の好ましいアミド系モノマーの例としては、特公昭54-21726記載のシクロヘキシレン構造を有するものをあげる事ができる。

【0046】また、イソシアネートと水酸基の付加反応を用いて製造されるウレタン系付加重合性化合物も好適であり、そのような具体例としては、例えば、特公昭48-41708号公報中に記載されている1分子に2個以上のイソシアネート基を有するポリイソシアネート化合物に、下記式(M)で示される水酸基を含有するビニルモノマーを付加させた1分子中に2個以上の重合性ビニル基を含有するビニルウレタン化合物等が挙げられる。

【0047】一般式(M)

$$\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}^{41})\text{COOCH}_2\text{CH}(\text{R}^{42})\text{OH}$$
(ただし、 R^{41} および R^{42} は、Hまたは CH_3 を示す。)

【0048】また、特開昭51-37193号、特公平2-32293号、特公平2-16765号に記載されているようなウレタンアクリレート類や、特公昭58-49860号、特公昭56-17654号、特公昭62-39417、特公昭62-39418号記載のエチレンオキサイド系骨格を有するウレタン化合物類も好適である。

【0049】さらに、特開昭63-277653、特開昭63-260909号、特開平1-105238号に記載される、分子内にアミノ構造やスルフィド構造を有するラジカル重合性化合物類を用いても良い。

【0050】その他の例としては、特開昭48-64183号、特公昭49-43191号、特公昭52-30490号、各公報に記載されているようなポリエステルアクリレート類、エポキシ樹脂と（メタ）アクリル酸を反応させたエポキシアクリレート類等の多官能のアクリレートやメタクリレートをあげることができる。また、特公昭46-43946号、特公平1-40337号、特公平1-40336号記載の特定の不飽和化合物や、特開平2-25493号記載のビニルホスホン酸系化合物等もあげることができる。また、ある場合には、特開昭61-22048号記載のペルフルオロアルキル基を含有する構造が好適に使用される。さらに日本接着協会誌 vol. 20、No. 7、300~308ページ（1984年）に光硬化性モノマーおよびオリゴマーとして紹介されているものも使用することができる。

【0051】これらのラジカル重合性化合物について、どのような構造を用いるか、単独で使用するか併用するか、添加量はどうかといった、使用方法の詳細は、最終的な記録材料の性能設計にあわせて、任意に設定できる。例えば、次のような観点から選択される。感度の点では1分子あたりの不飽和基含量が多い構造が好ましく、多くの場合、2官能以上がこのましい。また、画像部すなわち硬化膜の強度を高くするためには、3官能以上のものが良く、さらに、異なる官能数・異なる重合性基を有する化合物（例えば、アクリル酸エステル系化合物、メタクリル酸エステル系化合物、スチレン系化合物等）を組み合わせて用いることで、感光性と強度の両方を調節する方法も有効である。大きな分子量の化合物や、疎水性の高い化合物は感度や膜強度に優れる反面、現像スピードや現像液中での析出といった点で好ましく無い場合がある。また、感光層中の他の成分（例えばバインダーポリマー、開始剤、着色剤等）との相溶性、分散性に対しても、ラジカル重合化合物の選択・使用法は重要な要因であり、例えば、低純度化合物の使用や、2種以上化合物の併用によって、相溶性を向上させうることがある。また、支持体、オーバーコート層等の密着性を向上せしめる目的で特定の構造を選択することもあり得る。画像記録層中のラジカル重合性化合物の配合比に関しては、多い方が感度的に有利であるが、多すぎる場

合には、好ましく無い相分離が生じたり、画像記録層の粘着性による製造工程上の問題（例えば、記録層成分の転写、粘着に由来する製造不良）や、現像液からの析出が生じる等の問題を生じうる。これらの観点から、ラジカル重合性化合物の好ましい配合比は、多くの場合、組成物全成分に対して5~80重量%、好ましくは20~75重量%である。また、これらは単独で用いても2種以上併用してもよい。そのほか、ラジカル重合性化合物の使用法は、酸素に対する重合阻害の大小、解像度、かぶり性、屈折率変化、表面粘着性等の観点から適切な構造、配合、添加量を任意に選択でき、さらに場合によっては下塗り、上塗りといった層構成・塗布方法も実施しうる。

【0052】〔(D) バインダーポリマー〕本発明においては、さらにバインダーポリマーを使用する。バインダーとしては線状有機ポリマーを用いることが好ましい。このような「線状有機ポリマー」としては、どれを使用しても構わない。好ましくは水現像あるいは弱アルカリ水現像を可能とするために、水あるいは弱アルカリ水可溶性または膨潤性である線状有機ポリマーが選択される。線状有機ポリマーは、感光層を形成するための皮膜形成剤としてだけでなく、水、弱アルカリ水あるいは有機溶剤現像剤としての用途に応じて選択使用される。例えば、水可溶性有機ポリマーを用いると水現像が可能になる。このような線状有機ポリマーとしては、側鎖にカルボン酸基を有するラジカル重合体、例えば特開昭59-44615号、特公昭54-34327号、特公昭58-12577号、特公昭54-25957号、特開昭54-92723号、特開昭59-53836号、特開昭59-71048号に記載されているもの、すなわち、メタクリル酸共重合体、アクリル酸共重合体、イタコン酸共重合体、クロトン酸共重合体、マレイン酸共重合体、部分エステル化マレイン酸共重合体等がある。また同様に側鎖にカルボン酸基を有する酸性セルロース誘導体がある。この他に水酸基を有する重合体に環状酸無水物を付加させたものなどが有用である。

【0053】特にこれらの中で、ベンジル基またはアリル基と、カルボキシル基を側鎖に有する（メタ）アクリル樹脂が、膜強度、感度、現像性のバランスに優れており、好適である。

【0054】また、特公平7-12004号、特公平7-120041号、特公平7-120042号、特公平8-12424号、特開昭63-287944号、特開昭63-287947号、特開平1-271741号、特願平10-116232号等に記載される酸基を含有するウレタン系バインダーポリマーは、非常に、強度に優れるので、耐刷性・低露光適性の点で有利である。

【0055】さらにこの他に水溶性線状有機ポリマーとして、ポリビニルピロリドンやポリエチレンオキサイド等が有用である。また硬化皮膜の強度を上げるためにア

ルコール可溶性ナイロンや2, 2-ビス-(4-ヒドロキシフェニル)-プロパンとエピクロロヒドリンのポリエーテル等も有用である。

【0056】本発明で使用するポリマーの重量平均分子量については好ましくは5000以上であり、さらに好ましくは1万〜30万の範囲であり、数平均分子量については好ましくは1000以上であり、さらに好ましくは2000〜25万の範囲である。多分散度(重量平均分子量/数平均分子量)は1以上が好ましく、さらに好ましくは1.1〜1.0の範囲である。

【0057】これらのポリマーは、ランダムポリマー、ブロックポリマー、グラフトポリマー等いずれでもよいが、ランダムポリマーであることが好ましい。

【0058】本発明で使用するポリマーは従来公知の方法により合成できる。合成する際に用いられる溶媒としては、例えば、テトラヒドロフラン、エチレンジクロリド、シクロヘキサノン、メチルエチルケトン、アセトン、メタノール、エタノール、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、2-メトキシエチルアセテート、ジエチレングリコールジメチルエーテル、1-メトキシ-2-プロパノール、1-メトキシ-2-プロピルアセテート、N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、トルエン、酢酸エチル、乳酸メチル、乳酸エチル、ジメチルスルホキシド、水等が挙げられる。これらの溶媒は単独で又は2種以上混合して用いられる。

【0059】本発明で使用するポリマーを合成する際に用いられるラジカル重合開始剤としては、アゾ系開始剤、過酸化物開始剤等公知の化合物が使用できる。

【0060】本発明で使用するバインダーポリマーは単独で用いても混合して用いてもよい。これらポリマーは、感光層塗布液の全固形分に対し20〜95重量%、好ましくは30〜90重量%の割合で感光層中に添加される。添加量が20重量%未満の場合は、画像形成した際、画像部の強度が不足する。また添加量が95重量%を越える場合は、画像形成されない。またラジカル重合可能なエチレン性不飽和二重結合を有する化合物と線状有機ポリマーは、重量比で1/9〜7/3の範囲とするのが好ましい。

【0061】【その他の成分】本発明では、さらに必要に応じてこれら以外に種々の化合物を添加してもよい。例えば、可視光域に大きな吸収を持つ染料を画像の着色剤として使用することができる。具体的には、オイルイエロー#101、オイルイエロー#103、オイルピンク#312、オイルグリーンBG、オイルブルーBOS、オイルブルー#603、オイルブラックBY、オイルブラックBS、オイルブラックT-505(以上オリエント化学工業(株)製)、ピクトリアビュアブルー、クリスタルバイオレット(CI42555)、メチルバイオレット(CI42535)、エチルバイオレット、

ローダミンB(CI145170B)、マラカイトグリーン(CI42000)、メチレンブルー(CI52015)等、及び特開昭62-293247号に記載されている染料を挙げることができる。また、フタロシアニン系顔料、アゾ系顔料、カーボンブラック、酸化チタンなどの顔料も好適に用いることができる。

【0062】これらの着色剤は、画像形成後、画像部と非画像部の区別が付きやすいので、添加する方が好ましい。なお、添加量は、感光層塗布液全固形分に対し、0.01〜10重量%の割合である。

【0063】また、本発明においては、感光層塗布液の調製中あるいは保存中においてラジカル重合可能なエチレン性不飽和二重結合を有する化合物の不要な熱重合を阻止するために少量の熱重合防止剤を添加することが望ましい。適当な熱重合防止剤としてはヒドロキノン、p-メトキシフェノール、ジ-tert-ブチル-p-クレゾール、ピロガロール、tert-ブチルカテコール、ベンゾキノン、4, 4'-チオビス(3-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、2, 2'-メチレンビス(4-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、N-ニトロソ-N-フェニルヒドロキシルアミンアルミニウム塩等が挙げられる。熱重合防止剤の添加量は、全組成物の重量に対して約0.01重量%〜約5重量%が好ましい。また必要に応じて、酸素による重合阻害を防止するためにベヘン酸やベヘン酸アミドのような高級脂肪酸誘導体等を添加して、塗布後の乾燥の過程で感光層の表面に偏在させてもよい。高級脂肪酸誘導体の添加量は、全組成物の約0.1重量%〜約10重量%が好ましい。

【0064】また、本発明における感光層塗布液中には、現像条件に対する処理の安定性を広げるため、特開昭62-251740号や特開平3-208514号に記載されているような非イオン界面活性剤、特開昭59-121044号、特開平4-13149号に記載されているような両性界面活性剤を添加することができる。

【0065】非イオン界面活性剤の具体例としては、ソルビタントリステアレート、ソルビタンモノパルミテート、ソルビタントリオレート、ステアリン酸モノグリセリド、ポリオキシエチレンニルフェニルエーテル等が挙げられる。

【0066】両性界面活性剤の具体例としては、アルキルジ(アミノエチル)グリシン、アルキルポリアミノエチルグリシン塩酸塩、2-アルキル-N-カルボキシエチル-N-ヒドロキシエチルイミダゾリニウムベタイン、N-テトラデシル-N, N-ベタイン型(例えば、商品名アモーゲンK、第一工業(株)製)等が挙げられる。

【0067】上記非イオン界面活性剤及び両性界面活性剤の感光層塗布液中に占める割合は、0.05〜15重量%が好ましく、より好ましくは0.1〜5重量%である。

【0068】さらに、本発明に係る感光層塗布液中には、必要に応じ、塗膜の柔軟性等を付与するために可塑剤が加えられる。例えば、ポリエチレングリコール、クエン酸トリブチル、フタル酸ジエチル、フタル酸ジブチル、フタル酸ジヘキシル、フタル酸ジオクチル、リン酸トリクレジル、リン酸トリブチル、リン酸トリオクチル、オレイン酸テトラヒドロフルフリル等が用いられる。

【0069】本発明の平版印刷版原版を製造するには、通常、感光層塗布液に必要な上記各成分を溶媒に溶かし、適当な支持体上に塗布すればよい。ここで使用する溶媒としては、エチレンジクロライド、シクロヘキサノン、メチルエチルケトン、メタノール、エタノール、プロパノール、エチレングリコールモノメチルエーテル、1-メトキシ-2-プロパノール、2-メトキシエチルアセテート、1-メトキシ-2-プロピルアセテート、ジメトキシエタン、乳酸メチル、乳酸エチル、N、N-ジメチルアセトアミド、N、N-ジメチルホルムアミド、テトラメチルウレア、N-メチルピロリドン、ジメチルスルホキシド、スルホラン、γ-ブチラクトン、トルエン、水等を挙げることができるがこれに限定されるものではない。これらの溶媒は単独又は混合して使用される。溶媒中の上記成分（添加剤を含む全固形分）の濃度は、好ましくは1～50重量%である。

【0070】また塗布、乾燥後に得られる支持体上の感光層塗布量（固形分）は、用途によって異なるが、平版印刷版原版についていえば一般的に0.5～5.0g/m²が好ましい。塗布する方法としては、種々の方法を用いることができるが、例えば、バーコーター塗布、回転塗布、スプレー塗布、カーテン塗布、ディップ塗布、エアナイフ塗布、ブレード塗布、ロール塗布等を挙げることができる。塗布量が少なくなるにつれて、見かけの感度は大になるが、画像記録の機能を果たす感光層の皮膜特性は低下する。

【0071】本発明に係る感光層塗布液には、塗布性を良好化するための界面活性剤、例えば、特開昭62-170950号に記載されているようなフッ素系界面活性剤を添加することができる。好ましい添加量は、全感光層の材料固形分中0.01～1重量%、さらに好ましくは0.05～0.5重量%である。

【0072】〔支持体〕本発明の平版印刷版原版において前記感光層を塗布可能な支持体としては、寸法的に安定な板状物であり、例えば、紙、プラスチック（例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン等）がラミネートされた紙、金属板（例えば、アルミニウム、亜鉛、銅等）、プラスチックフィルム（例えば、二酢酸セルロース、三酢酸セルロース、プロピオン酸セルロース、酪酸セルロース、酢酸酪酸セルロース、硝酸セルロース、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレン、ポリスチレン、ポリプロピレン、ポリカーボネー

ト、ポリビニルアセタール等）、上記の如き金属がラミネート若しくは蒸着された紙又はプラスチックフィルム等が挙げられる。好ましい支持体としては、ポリエステルフィルム又はアルミニウム板が挙げられる。

【0073】本発明の平版印刷版原版に使用する支持体としては、軽量で表面処理性、加工性、耐食性に優れたアルミニウム板を使用することが好ましい。この目的に供されるアルミニウム材質としては、JIS 1050材、JIS 1100材、JIS 1070材、Al-Mg系合金、Al-Mn系合金、Al-Mn-Mg系合金、Al-Zr系合金。Al-Mg-Si系合金などが挙げられる。

【0074】支持体に使用しうるアルミニウム材質に関する公知技術を以下に列挙する。

(1) JIS 1050材に関しては、下記の技術が開示されている。特開昭59-153861号、特開昭61-51395、特開昭62-146694、特開昭60-215725、特開昭60-215726、特開昭60-215727、特開昭60-215728、特開昭61-272357、特開昭58-11759、特開昭58-42493、特開昭58-221254、特開昭62-148295、特開平4-254545、特開平4-165041、特公平3-68939、特開平3-234594、特公平1-47545、特開昭62-140894号公報など。また、特公平1-35910、特公昭55-28874等も知られている。

【0075】(2) JIS 1070材に関しては、下記の技術が開示されている。特開平7-81264、特開平7-305133、特開平8-49034、特開平8-73974、特開平8-108659、特開平8-92679号など。

【0076】(3) Al-Mg系合金に関しては、下記の技術が開示されている。特公昭62-5080、特公昭63-60823、特公平3-61753、特開昭60-203496、特開昭60-203497、特公平3-11635、特開昭61-274993、特開昭62-23794、特開昭63-47347、特開昭63-47348、特開昭63-47349、特開昭64-61293、特開昭63-135294、特開昭63-87288、特公平4-73392、特公平7-100844、特開昭62-149856、特公平4-73394、特開昭62-181191、特公平5-76530、特開昭63-30294、特公平6-37116号など。また、特開平2-215599、特開昭61-201747等も知られている。

【0077】(4) Al-Mn系合金に関しては、下記の技術が開示されている。特開昭60-230951、特開平1-306288、特開平2-293189号など。また、特公昭54-42284、特公平4-19290、特公平4-19291、特公平4-19292、

特開昭61-35995、特開昭64-51992、US5009722、US5028276、特開平4-226394等も知られている。

【0078】(5)Al-Mn-Mg系合金に関しては、下記の技術が開示されている。特開昭62-86143、特開平3-222796。また、特公昭63-60824。特開昭60-63346、特開昭60-63347、EP223737、特開平1-283350、US4818300、BR1222777等が知られている。

【0079】(6)Al-Zr系合金に関して、下記の技術が知られている。特公昭63-15978、特開昭61-51395。また、特開昭63-143234、特開昭63-143235等も知られている。

【0080】(7)Al-Mg-Si系合金に関しては、BR1421710等が知られている。

【0081】また、支持体用アルミニウム板の製造方法としては、下記の内容が使用できる。前述のような含有成分及び、合金成分割合のアルミニウム合金溶湯を常法に従い清浄化処理を施し、鑄造する。清浄化処理には、溶湯中の水素などの不要なガスを除去するために、フラックス処理、Arガス、Clガス等を使った脱ガス処理や、セラミックチューブフィルタ、セラミックフォームフィルタ、等のいわゆるリジッドメディアフィルターや、アルミナフレーク、アルミナボール等を濾材とするフィルタや、グラスクロスフィルター等を使ったフィルタリング。あるいは、脱ガスとフィルタリングを組み合わせた処理が行われる。これらの清浄化処理は、溶湯中の、非金属介在物、酸化物、等の異物による欠陥、溶湯にとけ込んだガスによる欠陥を防ぐために、実施されることが望ましい。

【0082】溶湯のフィルタリングに関しては、特開平6-57342、特開平3-162530、特開平5-140659、特開平4-231425、特開平4-276031、特開平5-311261、特開平6-136466等が知られている。

【0083】溶湯の脱ガスに関しては、特開平5-51659、特開平5-51660、実開平5-49148、特開平7-40017などが知られている。

【0084】以上のように、清浄化処理を施された溶湯を使って、鑄造を行う。鑄造方法に関しては、DC鑄造法に代表される、固定鑄型を用いる方法と、連続鑄造法に代表される、駆動鑄型を用いる方法がある。DC鑄造法を用いた場合、冷却速度は、1~300℃/秒の範囲で凝固される。1℃/秒未満であると、粗大な金属間化合物が多数形成される。

【0085】連続鑄造法には、ハンター法、3C法に代表される、冷却ロールを用いた方法、ハズレー法、アルスイスカスターII型に代表される冷却ベルト、冷却ブロックを用いた方法が、工業的に行われている。連続鑄

造法を用いた場合の冷却速度は、100~1000℃/秒の範囲で凝固される。一般的に、DC鑄造法に比べて、冷却速度が速いため、アルマトリックスに対する、合金成分の固溶度を高くできる特徴が有る。連続鑄造法に関しては、本願発明者らによって、特開平3-79798、特開平5-201166、特開平5-156414、特開平6-262203、特開平6-122949、特開平6-210406、特開平6-262308等が開示されている。

10 【0086】DC鑄造を行った場合、板厚300~800mmの鑄塊が製造できる。その鑄塊は、常法に従い、面削を行われ、表層の1~30mm。望ましくは、1~10mmを切削される。その後、必要に応じて、均熱化処理が行われる。均熱化処理を行う場合、金属間化合物が粗大化してしまわないように、450~620℃で1時間以上、48時間以下の熱処理が施される。1時間より短い場合は、均熱化処理の効果が不十分となる。次いで、熱間圧延、冷間圧延を行って、アルミニウム圧延板とする。熱間圧延の開始温度としては、350~500℃の範囲とする。冷間圧延の前、または後、またはその途中において中間焼鈍処理を施しても良い。この場合の中間焼鈍条件は、バッチ式焼鈍炉を用いて280℃~600℃で2~20時間。望ましくは、350~500℃で2~10時間加熱する方法や、連続焼鈍炉を用いて400~600℃で360秒以下、望ましくは、450~550℃で120秒以下の加熱処理が採用できる。連続焼鈍炉を使って、10℃/秒以上の昇温速度で加熱すると、結晶組織を細かくすることもできる。

30 【0087】以上の工程によって、所定の厚さ0.1~0.5mmに仕上げられたAl板は平面性を改善するために、ローラレベラ、テンションレベラ等の矯正装置によって、平面性を改善しても良い。平面性の改善は、板をシート状にカットした後に行っても良いが、生産性を向上させるためには、連続したコイルの状態で、平面性改善を行うことが望ましい。また、板巾を所定の中に加工作するため、スリットラインを通すことが通常行われる。スリットによって切られた板の端面は、スリット刃に切られるときに、せん断面と破断面の片方、あるいは両方が生じる。

40 【0088】板の厚みの精度は、コイル全長にわたって、±10μm以内、望ましくは±6μm以内が良い。また、幅方向の板厚差は6μm以内、望ましくは3μm以内がよい。また、板幅の精度は、±1.0mm以内、望ましくは±0.5mm以内が望ましい。Al板の表面粗度は、圧延ロールの表面粗さの影響を受けやすいが、最終的に中心線表面粗さ(Ra)で、Ra=0.1~1.0μm程度に仕上げるのがよい。Raが大きすぎると、平版印刷版用としての粗面化処理、感光層塗布をしたとき、Alのもともとの粗さすなわち、圧延ロールによって転写された粗い圧延条痕が感光層の上から見える

ため、外観上好ましくない。 $Ra = 0.1 \mu m$ 以下の粗さは、圧延ロールの表面を過度に低粗度に仕上げる必要が有るため、工業的に望ましくない。

【0089】また、A1板同士の摩擦によるキズの発生を防止するために、A1板の表面に、薄い油膜をもうけても良い。油膜には、必要に応じて、揮発性のものや、不揮発性のものが適宜用いられる。油量が多すぎると、製造ライン中でスリップ故障が発生するが、油量が皆無だとコイル輸送中にキズが発生する不具合が生じるので、油量は $3 mg/m^2$ 以上で $100 mg/m^2$ 以下、望ましい上限は $50 mg/m^2$ 以下、更に望ましくは $10 mg/m^2$ 以下が良い。冷間圧延に関しては、特開平6-210308等が開示されている。

【0090】連続鋳造を行った場合、例えば、ハンター法等の冷却ロールを用いると板厚1~10mmの鋳造板を直接連続鋳造圧延でき、熱間圧延の工程を省略できるメリットが得られる。また、ハズレー法等の冷却ロールを用いると、板厚10~50mmの鋳造板が鋳造でき、一般的に、鋳造直後に熱間圧延ロールを配置し連続的に圧延することで、板厚1~10mmの連続鋳造圧延板が得られる。これらの連続鋳造圧延板は、DC鋳造の場合に説明したのと同じように、冷間圧延、中間焼鈍、平面性改善、スリット等の工程を経て0.1~0.5mmの板厚に仕上げられる。連続鋳造法を用いた場合の中間焼鈍条件、冷間圧延条件については、特開平6-220593、特開平6-210308、特開平7-54111、特開平8-92709等が開示されている。

【0091】上記方法で製造したA1板は表面に粗面化処理等の表面処理を行い、感光層を塗布して平版印刷板とすることが出来る。粗面化処理には、機械的粗面化、化学的粗面化、電気化学的粗面化が単独又は組み合わせて行われる。また、表面のキズ付き難さを確保するための陽極酸化処理を行ったり、親水性を増すための処理を行うことも好ましい。

【0092】以下に支持体の表面処理について説明する。アルミニウム板を粗面化するに先立ち、必要に応じて、表面の圧延油を除去するための例えば界面活性剤、有機溶剤またはアルカリ性水溶液などによる脱脂処理が行われてもよい。アルカリの場合、次いで酸性溶液中で中和、スマット除去などの処理を行ってもよい。

【0093】次いで支持体と感光層の密着性を良好にし、かつ非画像部に保水性を与えるため、支持体の表面を粗面化する、いわゆる、砂目立て処理がなされている。この砂目立て処理法の具体的手段としては、サンドブラスト、ボールグレイン、ワイヤーグレイン、ナイロンブラシと研磨材/水スラリーによるブラシグレイン、研磨材/水スラリーを表面に高压で吹き付けるホーニンググレインなどによる機械的砂目立て方法があり、またアルカリまたは酸あるいはそれらの混合物からなるエッチング剤で表面を粗面化処理する化学的砂目立て方法が

ある。また英国特許第896,563号公報、特開昭53-67507号公報、特開昭54-146234号公報及び特公昭48-28123号公報に記載されている電気化学的砂目立て方法、または特開昭53-123204号公報、特開昭54-63902号公報に記載されている機械的砂目立て方法と電気化学的砂目立て方法とを組み合わせた方法、特開昭56-55261号公報に記載されている機械的砂目立て方法と鉍酸のアルミニウム塩の飽和水溶液による化学的砂目立て方法とを組み合わせた方法も知られている。また上記支持体材料に、粒状体を接着剤またはその効果を有する方法で接着させて表面を粗面化する方法や、微細な凹凸を有する連続帯やロールを支持体材料に圧着させて凹凸を転写することによって粗面を形成させてもよい。

【0094】これらのような粗面化方法は複数を組み合わせて行ってもよく、その順序、繰返し数などは任意に選択することができる。複数の粗面化処理を組み合わせる場合、その間に、続いて行う粗面化処理を均一に行えるようにするために酸またはアルカリ水溶液による化学的処理を行うことができる。上記、酸またはアルカリ水溶液の具体例としては、例えば弗酸、弗化ジルコン酸、りん酸、硫酸、塩酸、硝酸などの酸および水酸化ナトリウム、珪酸ナトリウム、炭酸ナトリウム、などのアルカリ水溶液が挙げられる。これらの酸またはアルカリ水溶液はそれぞれ一種または二種以上を混合して使用することができる。化学的処理はこれらの酸またはアルカリの0.05~40重量%水溶液を用い、40℃~100℃の液温において5~300秒処理するのが一般的である。

【0095】前述のような粗面化処理すなわち砂目立て処理して得られた支持体の表面には、スマットが生成しているため、このスマットを除去するために適宜水洗あるいはアルカリエッチング等の処理を行うことが一般的に好ましい。このような処理としては、例えば特公昭48-28123号公報に記載されているアルカリエッチング法や特開昭53-12739号公報に記載されている硫酸デスマット法等の処理方法が挙げられる。

【0096】本発明に用いられるアルミニウム支持体の場合には、前述のような前処理を施した後、通常、耐摩耗性、耐薬品性、保水性を向上させるために、陽極酸化によって支持体に酸化皮膜を形成させる。

【0097】アルミニウム板の陽極酸化処理に用いられる電解質としては多孔質酸化皮膜を形成するものならばいかなるものでも使用することができ、一般には硫酸、リン酸、蓚酸、クロム酸あるいはこれらの混酸が用いられる。それらの電解質の濃度は電解質の種類によって適宜決められる。陽極酸化の処理条件は用いる電解質により種々変わるので一概に特定し得ないが、一般的には電解質の濃度が1~80%溶液、液温は5~70℃、電流密度5~60A/dm²、電圧1~100V、電解時間

10秒～5分の範囲にあれば適当である。陽極酸化皮膜の量は 1.0 g/m^2 以上が好適であるが、より好ましくは $2.0\sim 6.0\text{ g/m}^2$ の範囲である。陽極酸化皮膜が 1.0 g/m^2 未満であると耐刷性が不十分であったり、平版印刷版の非画像部に傷が付き易くなって、印刷時に傷の部分にインキが付着するいわゆる「傷汚れ」が生じ易くなる。

【0098】尚、このような陽極酸化処理は平版印刷版の支持体の印刷に用いる面に施されるが、電気力線の裏回りにより、裏面にも $0.01\sim 3\text{ g/m}^2$ の陽極酸化皮膜が形成されるのが一般的である。また、アルカリ水溶液（例えば数%の苛性ソーダ水溶液）や、熔融塩中での陽極酸化処理や、例えばホウ酸アンモン水溶液を用いた無孔性陽極酸化皮膜を形成させる陽極酸化処理なども行うことができる。

【0099】陽極酸化処理を行う前に、特開平4-148991号や特開平4-97896号に記載されている水和酸化皮膜生成を行ってもよく、また、特開昭63-56497号や特開昭63-67295号に記載されている金属珪酸塩溶液中での処理、水和酸化皮膜生成処理や、特開昭56-144195号に記載されている化成皮膜生成処理などを行うこともできる。

【0100】本発明のアルミニウム支持体は陽極酸化処理後に有機酸またはその塩による処理または、感光層塗布の下塗り層として用いることができる。有機酸またはその塩としては、有機カルボン酸、有機ホスホン酸、有機スルホン酸またはその塩等が挙げられるが、好ましくは有機カルボン酸またはその塩である。有機カルボン酸としては、蟻酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、ラウリン酸、パルミチン酸、ステアリン酸等の脂肪族モノカルボン酸類；オレイン酸、リノール酸等の不飽和脂肪族モノカルボン酸類；蔞酸、コハク酸、アジピン酸、マレイン酸等の脂肪族ジカルボン酸類；乳酸、グルコン酸、リンゴ酸、酒石酸、クエン酸等のオキシカルボン酸類；安息香酸、マンデル酸、サリチル酸、フタル酸等の芳香族カルボン酸類およびIa、IIb、IIIb、IVa、VbおよびVII族の金属塩およびアンモニウム塩が挙げられる。上記有機カルボン酸塩のうち好ましいのは蟻酸、酢酸、酪酸、プロピオン酸、ラウリン酸、オレイン酸、コハク酸および安息香酸の上記金属塩およびアンモニウム塩である。これらの化合物は単独でも2種以上組み合わせて用いてもよい。

【0101】これらの化合物は水、アルコールに $0.01\sim 10$ 重量%、特に $0.01\sim 1.0$ 重量%の濃度となるよう溶解されるのが好ましく、処理条件としては $25\sim 95^\circ\text{C}$ 、好ましくは $50\sim 95^\circ\text{C}$ の温度範囲、pHは $1\sim 13$ 、好ましくは $2\sim 10$ 、10秒～20分、好ましくは10秒～3分間支持体を浸漬するか、処理液を支持体に塗布する。

【0102】また、さらに陽極酸化処理後、以下のよう

な化合物溶液による処理や、これらの化合物を、感光層塗布の下塗り層として用いることができる。好適に用いられる化合物としては、例えば、置換基を有してもよいフェニルホスホン酸、ナフチルホスホン酸、アルキルホスホン酸、グリセロホスホン酸、メチレンジホスホン酸およびエチレンジホスホン酸などの有機ホスホン酸、置換基を有してもよいフェニルリン酸、ナフチルリン酸、アルキルリン酸およびグリセロリン酸などの有機リン酸、置換基を有してもよいフェニルホスフィン酸、ナフチルホスフィン酸、アルキルホスフィン酸およびグリセロホスフィン酸などの有機ホスフィン酸、グリシン、 β -アラニン、バリン、セリン、スレオニン、アスパラギン酸、グルタミン酸、アルギニン、リジン、トリプトファン、パラヒドロキシフェニルグリシン、ジヒドロキシアセチルグリシン、アントラニル酸等のアミノ酸；スルファミン酸、シクロヘキシルスルファミン酸等のアミノスルホン酸；1-アミノメチルホスホン酸、1-ジメチルアミノエチルホスホン酸、2-アミノエチルホスホン酸、2-アミノプロピルホスホン酸、4-アミノフェニルホスホン酸、1-アミノエタン-1, 1-ジホスホン酸、1-アミノ-1-フェニルメタン-1, 1-ジホスホン酸、1-ジメチルアミノエタン-1, 1-ジホスホン酸、1-ジメチルアミノブタン-1, 1-ジホスホン酸、エチレンジアミンテトラメチレンホスホン酸等のアミノホスホン酸等の化合物が挙げられる。

【0103】また、塩酸、硫酸、硝酸、スルホン酸（メタンスルホン酸等）または蔞酸と、アルカリ金属、アンモニア、低級アルカノールアミン（トリエタノールアミン等）、低級アルキルアミン（トリエチルアミン等）等との塩も好適に使用することができる。

【0104】ポリアクリルアミド、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ポリエチレンジイミンおよびその塩、ポリ（メタ）アクリル酸およびその金属塩、ポリスチレンスルホン酸およびその金属塩、（メタ）アクリル酸アルキルエステルと2-アクリルアミド-2-メチル-1-プロパンスルホン酸およびその金属塩、塩化トリアルキルアンモニウムメチルスチレンのポリマーおよびその（メタ）アクリル酸とのコポリマー、ポリビニルホスホン酸等の水溶性ポリマーも好適に使用することができる。

【0105】さらに可溶性デンプン、カルボキシメチルセルロース、デキストリン、ヒドロキシアセチルセルロース、アラビアガム、グアーガム、アルギン酸ソーダ、ゼラチン、グルコース、ソルビトールなども好適に使用することができる。これらの化合物は単独でも2種以上を組み合わせて用いてもよい。

【0106】処理の場合、これらの化合物は水かつまたはメチルアルコールに $0.001\sim 10$ 重量%、特に $0.01\sim 1.0$ 重量%の濃度となるよう溶解されるのが好ましく、処理条件としては $25\sim 95^\circ\text{C}$ 、好ましく

は50～95℃の温度範囲、pHは1～13、好ましくは2～10、10秒～20分、好ましくは10秒～3分間支持体を浸漬する。

【0107】感光層塗布の下塗り層として用いる場合は、同様に水かつ／またはメチルアルコールに0.001～10重量%、特に0.01～1.0重量%の濃度となるように溶解され、必要に応じて、アンモニア、トリエチルアミン、水酸化カリウムなどの塩基性物質や、塩酸、リン酸などの酸性物質によりpHを調節し、pH1～12の範囲で使用することもできる。また、感光性平版印刷版の調子再現性改良のために黄色系染料を添加することもできる。有機下塗層の乾燥後の被覆量は、2～200mg/m²が適当であり、好ましくは5～100mg/m²である。上記の被覆量が2mg/m²未満であると汚れ防止等の本来の目的に十分な効果が得られない。また、200mg/m²を越えると耐刷力が低下する。

【0108】なお支持体と感光層との密着性を高めるための中間層を設けてもよい。密着性の向上のためには、一般に中間層は、ジアゾ樹脂や、例えばアルミニウムに吸着するリン酸化合物等からなっている。中間層の厚さは任意であり、露光した時に、上層の感光層と均一な結合形成反応を行い得る厚みでなければならない。通常、乾燥固体で約1～100mg/m²の塗布割合がよく、5～40mg/m²が特に良好である。中間層中におけるジアゾ樹脂の使用割合は、30～100%、好ましくは60～100%である。

【0109】以上のような処理及び下塗り層付与の前に、陽極酸化処理された支持体は、水洗処理されたあと、現像液への陽極酸化皮膜の溶解抑制、感光層成分の残膜抑制、陽極酸化皮膜強度向上、陽極酸化皮膜の親水性向上、感光層との密着性向上等を目的に、以下のような処理を行うことができる。

【0110】そのひとつとしては、陽極酸化皮膜をアルカリ金属の珪酸塩水溶液と接触させて処理するシリケート処理があげられる。この場合、アルカリ金属珪酸塩の濃度は0.1～30重量%、好ましくは0.5～15重量%であり、25℃でのpHが10～13.5である水溶液に5～80℃、好ましくは10～70℃、より好ましくは15～50℃で0.5～120秒間接触させる。接触させる方法は、浸せきでもスプレーによる吹き付けでも、いかなる方法によってもかまわない。アルカリ金属珪酸塩水溶液はpHが10より低いと液はゲル化し、13.5より高いと陽極酸化皮膜が溶解されてしまう。

【0111】本発明に用いられるアルカリ金属珪酸塩は、珪酸钠、珪酸カリウム、珪酸リチウムなどが使用される。アルカリ金属珪酸塩水溶液のpH調整に使用される水酸化物としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウムなどがある。なお、上記処理液にはアルカリ土類金属塩もしくは第IVb族金属塩を

配合してもよい。アルカリ土類金属塩としては、硝酸カルシウム、硝酸ストロンチウム、硝酸マグネシウム、硝酸バリウムのような硝酸塩や、硫酸塩、塩酸塩、リン酸塩、酢酸塩、シュウ酸塩、ほう酸塩などの水溶性塩が挙げられる。第IVb族金属塩としては、四塩化チタン、三塩化チタン、フッ化チタンカリウム、シュウ酸チタンカリウム、硫酸チタン、四ヨウ化チタン、塩化酸化ジルコニウムなどが挙げられる。アルカリ土類金属もしくは第IVb族金属塩は単独または2種以上組み合わせて使用する事ができる。これらの金属塩の好ましい範囲は、0.01～10重量%であり、更に好ましくは0.05～5.0重量%である。

【0112】他には、各種封孔処理もあげられ、一般的に陽極酸化皮膜の封孔処理方法として知られている、水蒸気封孔、沸騰水（熱水）封孔、金属塩封孔（クロム酸塩／重クロム酸塩封孔、酢酸ニッケル封孔など）、油脂含浸封孔、合成樹脂封孔、低温封孔（赤血塩やアルカリ土類塩などによる）などを用いる事ができるが、印刷版用支持体としての性能（感光層との密着性や親水性）、高速処理、低コスト、低公害性等の面から水蒸気封孔が比較的好ましい。その方法としては、たとえば特開平4-176690号公報にも開示されている加圧または常圧の水蒸気を連続または非連続的に、相対湿度70%以上・蒸気温度95℃以上で2秒～180秒程度陽極酸化皮膜に接触させる方法などが挙げられる。他の封孔処理法としては、支持体を80～100℃程度の熱水またはアルカリ水溶液に浸漬または吹き付け処理する方法や、これに代えるか或いは引き続き、亜硝酸溶液で浸漬または吹き付け処理することができる。亜硝酸塩の例としては、周期律表のIa、IIa、IIb、IIb、IVb、IVa、VIa、VII族の金属の亜硝酸塩またはアンモニウム塩、ななわち亜硝酸アンモニウムが挙げられ、その金属塩としては、例えばLiO₂、NaNO₂、KNO₂、Mg(NO₂)₂、Ca(NO₂)₂、Zn(NO₂)₂、Al(NO₂)₃、Zr(NO₂)₄、Sn(NO₂)₃、Cr(NO₂)₃、Co(NO₂)₂、Mn(NO₂)₂、Ni(NO₂)₂等が好ましく、特にアルカリ金属亜硝酸塩が好ましい。亜硝酸塩は2種で併用することもできる。

【0113】処理条件は、支持体の状態及びアルカリ金属の種類により異なるので一義的には決定できないが、例えば亜硝酸ナトリウムを用いた場合には、濃度は一般的には0.001～10重量%、より好ましくは0.01～2重量%、浴温度は一般的には室温から約100℃前後、より好ましくは60～90℃、処理時間は一般的には15～300秒、より好ましくは10～180秒のそれぞれの範囲から選択すればよい。亜硝酸水溶液のpHは8.0～11.0に調製されていることが好ましく、8.5～9.5に調製されていることが特に好ましい。亜硝酸水溶液のpHを上記の範囲に調製するには、例えばアルカリ緩衝液等を用いて好適に調製することが

できる。該アルカリ緩衝液としては、限定はされないが例えば炭酸水素ナトリウムと水酸化ナトリウムの混合水溶液、炭酸ナトリウムと水酸化ナトリウムの混合水溶液、炭酸ナトリウムと炭酸水素ナトリウムの混合水溶液、塩化ナトリウムと水酸化ナトリウムの混合水溶液、塩酸と炭酸ナトリウムの混合水溶液、四ホウ酸ナトリウムと水酸化ナトリウムの混合水溶液等を好適に用いることができる。また、上記アルカリ緩衝液はナトリウム以外のアルカリ金属塩、例えばカリウム塩等も用いることができる。

【0114】以上のような、シリケート処理または封孔処理を施したあと、感光層との密着性をアップさせるために特開平5-278362号公報に開示されている酸性水溶液処理と親水性下塗りを行うことや、特開平4-282637号公報や特開平7-314937号明細書に開示されている有機層を設けてもよい。

【0115】支持体表面に以上のような処理或いは、下塗りなどが施された後、支持体の裏面には、必要に応じてバックコートが設けられる。かかるバックコートとしては特開平5-45885号公報記載の有機高分子化合物および特開平6-35174号記載の有機または無機金属化合物を加水分解および重縮合させて得られる金属酸化物からなる被覆層が好ましく用いられる。これらの被覆層のうち、 $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ 、 $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ 、 $\text{Si}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$ 、 $\text{Si}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ などの珪素のアルコキシ化合物が安価で入手し易く、それから得られる金属酸化物の被覆層が耐現像液に優れており特に好ましい。

【0116】平版印刷版用支持体として好ましい特性としては、中心線平均粗さで0.10~1.2 μm である。0.10 μm より低いと感光層と密着性が低下し、著しい耐刷の低下を生じてしまう。1.2 μm より大きい場合、印刷時の汚れ性が悪化してしまう。さらに支持体の色濃度としては、反射濃度値として0.15~0.65であり、0.15より白い場合、画像露光時のハレーションが強すぎ画像形成に支障をきたしてしまい、0.65より黒い場合、現像後の検版作業において画像が見難く、著しく検版性が悪いものとなってしまう。

【0117】以上のようにして、本発明の平版印刷版原版を作成することができる。この平版印刷版原版は、赤外線レーザで記録できる。また、紫外線ランプやサーマルヘッドによる熱的な記録も可能である。本発明においては、波長760nmから1200nmの赤外線を放射する固体レーザ及び半導体レーザにより画像露光されることが好ましい。レーザの出力は100mW以上が好ましく、露光時間を短縮するため、マルチビームレーザデバイスをを用いることが好ましい。また、1画素あたりの露光時間は20 μs 以内であることが好ましい。記録材料に照射されるエネルギーは10~300mJ/cm²であることが好ましい。

【0118】赤外線レーザにより露光した後、本発明の画像記録材料は、好ましくは、水又はアルカリ性水溶液にて現像される。

【0119】現像液として、アルカリ性水溶液を用いる場合、本発明の画像記録材料の現像液及び補充液としては、従来公知のアルカリ水溶液が使用できる。例えば、ケイ酸ナトリウム、同カリウム、第3リン酸ナトリウム、同カリウム、同アンモニウム、第2リン酸ナトリウム、同カリウム、同アンモニウム、炭酸ナトリウム、同カリウム、同アンモニウム、炭酸水素ナトリウム、同カリウム、同アンモニウム、ほう酸ナトリウム、同カリウム、同アンモニウム、水酸化ナトリウム、同アンモニウム、同カリウム及び同リチウム等の無機アルカリ塩が挙げられる。また、モノメチルアミン、ジメチルアミン、トリメチルアミン、モノエチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、モノイソプロピルアミン、ジイソプロピルアミン、トリイソプロピルアミン、*n*-ブチルアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、モノイソプロパノールアミン、ジイソプロパノールアミン、エチレンジアミン、ピリジン等の有機アルカリ剤も用いられる。これらのアルカリ剤は単独又は2種以上を組み合わせ用いられる。

【0120】さらに、自動現像機を用いて現像する場合には、現像液と同じものまたは、現像液よりもアルカリ強度の高い水溶液（補充液）を現像液に加えることによって、長時間現像タンク中の現像液を交換することなく、多量の平版印刷版原版を処理できることが知られている。本発明においてもこの補充方式が好ましく適用される。

【0121】現像液及び補充液には現像性の促進や抑制、現像カスの分散及び印刷版画像部の親インキ性を高める目的で必要に応じて種々の界面活性剤や有機溶剤等を添加できる。好ましい界面活性剤としては、アニオン系、カチオン系、ノニオン系及び両性界面活性剤が挙げられる。好ましい有機溶剤としてはベンジルアルコール等が挙げられる。また、ポリエチレングリコール若しくはその誘導体、又はポリプロピレングリコール若しくはその誘導体等の添加も好ましい。また、アラビット、ソルビット、マンニット等の非還元糖を添加することもできる。

【0122】さらに、現像液及び補充液には必要に応じて、ハイドロキノン、レゾルシン、亜硫酸または亜硫酸水素酸のナトリウム塩およびカリウム塩等の無機塩系還元剤、さらに有機カルボン酸、消泡剤、硬水軟化剤を加えることもできる。

【0123】このような界面活性剤、有機溶剤及び還元剤等を含有する現像液としては、例えば、特開昭51-77401号に記載されている、ベンジルアルコール、アニオン性界面活性剤、アルカリ剤及び水からなる現像

液組成物、特開昭53-44202号に記載されている、ベンジルアルコール、アニオン性界面活性剤、及び水溶性亜硫酸塩を含む水性溶液からなる現像液組成物、特開昭55-155355号に記載されている、水に対する溶解度が常温において10重量%以下である有機溶剤、アルカリ剤、及び水を含有する現像液組成物等が挙げられ、本発明においても好適に使用される。

【0124】以上記述した現像液及び補充液を用いて現像処理された印刷版は、水洗水、界面活性剤等を含有するリンス液、アラビアガムや澱粉誘導体を含む不感脂化液で後処理される。本発明の画像記録材料を印刷用版材として使用する場合は後処理としては、これらの処理を種々組み合わせることができる。

【0125】近年、製版・印刷業界では製版作業の合理化及び標準化のため、印刷用版材用の自動現像機が広く用いられている。この自動現像機は、一般に現像部と後処理部からなり、印刷用版材を搬送する装置と各処理液槽とスプレー装置とからなり、露光済みの印刷版を水平に搬送しながら、ポンプで汲み上げた各処理液をスプレーノズルから吹き付けて現像処理するものである。また、最近では処理液が満たされた処理液槽中に液中ガイドロール等によって印刷用版材を浸漬搬送させて処理する方法も知られている。このような自動処理においては、各処理液に処理量や稼働時間等に応じて補充液を補充しながら処理することができる。また、電気伝導度をセンサーにて感知し、自動的に補充することもできる。また、実質的に未使用の処理液で処理するいわゆる使い捨て処理方式も適用できる。

【0126】以上のようにして得られた平版印刷版は希望により不感脂化ガスを塗布したのち、印刷工程に供することができるが、より一層の高耐刷力の平版印刷版としたい場合にはバーニング処理が施される。

【0127】平版印刷版をバーニングする場合には、バーニング前に特公昭61-2518号、同55-28062号、特開昭62-31859号、同61-159655号の各公報に記載されているような整面液で処理することが好ましい。

【0128】その方法としては、該整面液を浸み込ませたスポンジや脱脂綿にて、平版印刷版上に塗布するか、整面液を満たしたバット中に印刷版を浸漬して塗布する方法や、自動コーターによる塗布等が適用される。また、塗布した後でスキージ又はスキージローラーで、その塗布量を均一にすることは、より好ましい結果を与える。整面液の塗布量は一般に0.03～0.8g/m²（乾燥重量）が適当である。

【0129】整面液が塗布された平版印刷版は必要であれば乾燥された後、バーニングプロセッサ（例えば、富士写真フイルム（株）より販売されているバーニングプロセッサ：BP-1300）等で高温に加熱される。この場合の加熱温度及び時間は、画像を形成してい

る成分の種類にもよるが、180～300℃の範囲で1～20分の範囲が好ましい。

【0130】バーニング処理された平版印刷版は、必要に応じて適宜、水洗、ガム引き等の従来行なわれている処理を施すことができるが、水溶性高分子化合物等を含有する整面液が使用された場合にはガム引きなどのいわゆる不感脂化処理を省略することができる。

【0131】このような処理によって得られた平版印刷版はオフセット印刷機等につけられ、多数枚の印刷に用いられる。

【0132】

【実施例】以下、実施例により、本発明を詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

（実施例1～4）

〔支持体の作成〕99.5%以上のアルミニウムと、Fe 0.30%、Si 0.10%、Ti 0.02%、Cu 0.013%を含むJIS A1050合金の溶湯を清浄化処理を施し、鋳造した。清浄化処理には、溶湯中の水素などの不要なガスを除去するために脱ガス処理し、セラミックチューブフィルタ処理をおこなった。鋳造法はDC鋳造法で行った。凝固した板厚500mmの鋳塊を表面から10mm面削し、金属間化合物が粗大化してしまわないように550℃で10時間均質化処理を行った。次いで、400℃で熱間圧延し、連続焼鈍炉中で500℃60秒中間焼鈍した後、冷間圧延を行って、板厚0.30mmのアルミニウム圧延板とした。圧延ロールの粗さを制御することにより、冷間圧延後の中心線平均表面粗さRaを0.2μmに制御した。その後、平面性を向上させるためにテンションレベラーにかけた。

【0133】次に平版印刷版支持体とするための表面処理を行った。まず、アルミニウム板表面の圧延油を除去するため10%アルミン酸ソーダ水溶液で50℃30秒間脱脂処理を行い、30%硫酸水溶液で50℃30秒間中和、スマット除去処理を行った。

【0134】次いで支持体と感光層の密着性を良好にし、かつ非画像部に保水性を与えるため、支持体の表面を粗面化する、いわゆる、砂目立て処理を行った。1%の硝酸と0.5%の硝酸アルミを含有する水溶液を45℃に保ち、アルミウェブを水溶液中に流しながら、間接給電セルにより電流密度20A/dm²、デューティー比1:1の交番波形でアノード側電気量240C/dm²を与えることで電解砂目立てを行った。その後10%アルミン酸ソーダ水溶液で50℃30秒間エッチング処理を行い、30%硫酸水溶液で50℃30秒間中和、スマット除去処理を行った。

【0135】さらに耐摩耗性、耐薬品性、保水性を向上させるために、陽極酸化によって支持体に酸化皮膜を形成させた。電解質として硫酸20%水溶液を35℃で用い、アルミウェブを電解質中に通搬しながら、間接給電

セルにより14 A/dm²の直流で電解処理を行うことで2.5 g/m²の陽極酸化皮膜を作成した。

【0136】この後印刷版非画像部としての親水性を確保するため、シリケート処理を行った。処理は3号珪酸ソーダ1.5%水溶液を70℃に保ちアルミウェブの接触時間が15秒となるよう通搬し、さらに水洗した。Siの付着量は10 mg/m²であった。以上により作成

<下塗り液>

- ・エチルメタクリレートと2-アクリルアミド-2-メチル-1-プロパンスルホン酸ナトリウム塩のモル比75:15の共重合体 0.1 g
- ・2-アミノエチルホスホン酸 0.1 g
- ・メタノール 50 g
- ・イオン交換水 50 g

【0139】[感光層] 次に、下記溶液[P]を調整し、上記の下塗り済みのアルミニウム板にワイヤーバーを用いて塗布し、温風式乾燥装置にて115℃で45秒間乾燥してネガ型平版印刷版原版[P-1]～[P-

<溶液[P]>

- ・赤外線吸収剤[IR-6] (表1、表3に記載の量)
- ・オニウム塩(表1、表3に記載の化合物) 0.30 g
- ・ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート 1.00 g
- ・アリルメタクリレートとメタクリル酸のモル比80:20の共重合体 (重量平均分子量12万) 1.00 g
- ・ビクトリアビュアブルーのナフタレンスルホン酸塩 0.04 g
- ・フッ素系界面活性剤 0.01 g (メガファックF-176、大日本インキ化学工業(株)製)
- ・メチルエチルケトン 9.0 g
- ・メタノール 10.0 g
- ・1-メトキシ-2-プロパノール 8.0 g

【0141】

した支持体のRa(中心線表面粗さ)は0.25 μmであった。

【0137】[下塗り] 次に、このアルミニウム支持体の下記下塗り液をワイヤーバーにて塗布し、温風式乾燥装置を用いて90℃で30秒間乾燥した。乾燥後の被服量は10 mg/m²であった。

【0138】

4]を得た。乾燥後の被覆量は1.2～1.3 g/m²の範囲内であった。この際使用した赤外線吸収剤の量とオニウム塩の種類を表1に示す。

【0140】

【表1】

	平版印刷版原版	赤外線吸収剤の使用量	オニウム塩	吸光度
実施例1	[P-1]	0.08 g	[OI-6]	0.97
実施例2	[P-2]	0.15 g	[OI-6]	1.12
実施例3	[P-3]	0.08 g	[ON-2]	0.97
実施例4	[P-4]	0.08 g	[ON-5]と [OS-1]を 0.15 gずつ	0.97

【0142】[吸光度の測定] 得られたネガ型平版印刷版原版[P-1]～[P-4]の吸光度を、日立製作所(株)製日立自記分光光度計U-3000にて測定した。測定は、積分球を用いた反射法により行い、リファランスは下塗りも感光層も塗設していない支持体を用いた。波長760 nm～1200 nmにおける極大吸収波長は、約810 nmであった。この波長における吸光度を表1に示す。いずれも、0.5～1.2の範囲内にあ

50

った。

【0143】[露光] 得られたネガ型平版印刷版原版[P-1]～[P-4]を、水冷式40W赤外線半導体レーザを搭載したCreo社製Trendsetter 3244 VFSにて、出力9W、外面ドラム回転数210 rpm、版面エネルギー100 mJ/cm²、解像度2400 dpiの条件で露光した。

【0144】[現像処理] 露光後、富士写真フィルム

(株)製自動現像機スタブロン900Nを用い現像処理した。現像液は、仕込み液、補充液ともに富士写真フイルム(株)製DN-3Cの1:1水希釈液を用いた。現像浴の温度は30℃とした。また、フィニッシャーは、富士写真フイルム(株)製FN-6の1:1水希釈液を用いた。

【0145】[印刷]次に、平版印刷版[P-1]～[P-4]を、小森コーポレーション(株)製印刷機リスロンを用いて印刷した。この際、どれだけの枚数が十分なインキ濃度を保って印刷できるかを目視にて評価した。結果を表2に示す。

【0146】

【表2】

	平版印刷版	印刷枚数
実施例1	[P-1]	48,000
実施例2	[P-2]	45,000
実施例3	[P-3]	46,000
実施例4	[P-4]	44,000

20

	平版印刷版原版	赤外線吸収剤の使用量	オニウム塩	吸光度
比較例1	[P-5]	0.30g	[O1-6]	1.25
比較例2	[P-6]	0.02g	[O1-6]	0.30
比較例3	[P-7]	0.30g	[ON-2]	1.25
比較例4	[P-8]	0.30g	[ON-5]と [OS-1]を 0.15gずつ	1.25

【0150】得られた平版印刷版原版[P-5]～[P-8]を実施例1～4と同様にして、露光、現像処理し平版印刷版[P-5]～[P-8]を得た。さらに、実施例1～4と同様にして印刷し、どれだけの枚数が十分なインキ濃度を保って印刷できるかを目視にて評価した。結果を表4に示す。

【0151】

【表4】

	平版印刷版	印刷枚数
比較例1	[P-5]	25,000
比較例2	[P-6]	14,000
比較例3	[P-7]	22,000
比較例4	[P-8]	18,000

40

【0147】表2に明らかなように、本発明の実施例に係る平版印刷版は、いずれも、数多くの枚数の印刷が可能であり、耐刷性に優れていることがわかった。

【0148】(比較例1～4)実施例1～4で用いた溶液[P]において、赤外線吸収剤[IR-6]の添加量を下記表3に記載のように変えた他は実施例1～4と同様にして、平版印刷版原版[P-5]～[P-8]を得た。乾燥後の感光層の被覆量は1.2～1.3g/m²の範囲内であった。この際使用した赤外線吸収剤の量とオニウム塩の種類を表3に示す。また、実施例1～4と同様にして、感光層吸光度を測定した。結果を表3に示すが、本発明の範囲0.5～1.2の範囲外であった。

【0149】

【表3】

【0152】表4に明らかなように、赤外線吸収剤の添加量の調整により、感光層の吸光度が本発明の範囲外となった比較例の平版印刷版は、吸光度が高すぎる場合でも、低すぎる場合においても、同じオニウム塩を用いた実施例の平版印刷版に比べ、いずれも印刷枚数が減少していることがわかった。

【発明の効果】本発明によれば、赤外線を放射する固体レーザー及び半導体レーザーを用いて記録することにより、コンピューター等のデジタルデータから直接記録可能であり、印刷時に、良好な印刷物が多数枚得られるネガ型平版印刷版原版を提供することができる。

フロントページの続き

Fターム(参考) 2H025 AA01 AA12 AA14 AB03 AC08
AC01 BC13 BC31 BJ00 CA43
CB00 CB42 CC11 FA10
2H096 AA06 BA05 EA04 EA23
2H114 AA04 AA23 AA24 BA01 BA10
DA03 DA34 DA43 DA52 DA53
DA55 DA56 DA60 EA01 EA03
FA10